

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

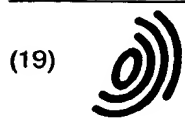
## Cycloolefin copolymer containing sealable oriented sheets

Patent Number: EP0849074  
 Publication date: 1998-06-24  
 Inventor(s): HATKE WILFRIED DR (DE); BEER EKKEHARD (DE)  
 Applicant(s): HOECHST AG (DE); MITSUI PETROCHEMICAL IND (JP)  
 Requested Patent: ☐ EP0849074, A3  
 Application Number: EP19970122159 19971216  
 Priority Number(s): DE19961052774 19961219; DE19971049878 19971112  
 IPC Classification: B32B27/32; B65D65/40; C08L23/08; C08J5/18  
 EC Classification: B32B27/32, C08J5/18  
 Equivalents: CA2225186, ☐ JP10237129, TW460487  
 Cited Documents: EP0384694; EP0570188; JP6271724

### Abstract

Single- or multilayer sealable film with a sealing temperature which is 5-70 degrees C above the glass transition temperature (T<sub>g</sub>), containing cycloolefin (co)polymer(s) (COC) with (a) 0.1-100 (preferably 0.1-99.9) wt% polymerised units of cyclic olefin(s) of formula (I), (II), (II'), (III), (IV), (V) and/or (VI) and (b) 0-99.9 mol% units derived from acyclic olefin(s) of formula (VII), in which R<1>-R<8> = H, 1-20C hydrocarbyl such as 1-8C alkyl, 6-18C aryl or 7-20C alkylenearyl, cyclic or acyclic 2-20C alkenyl, or these groups may form a saturated, unsaturated or aromatic ring; n = 0-5; R<9>-R<12> = H or 1-20C linear, branched, saturated or unsaturated hydrocarbyl such as 1-8C alkyl or 6-18C aryl. Also claimed is a process for the production of mono- or bi-axially oriented film, comprising production of the COC by hetero- or homogeneous catalysis with organometallic compounds, followed by extrusion to film and stretching in one or two directions.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) EP 0 849 074 A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
24.06.1998 Patentblatt 1998/26

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: B32B 27/32, B65D 65/40,  
C08L 23/08, C08J 5/18

(21) Anmeldenummer: 97122159.3

(22) Anmeldetag: 16.12.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 19.12.1996 DE 19652774  
12.11.1997 DE 19749878

(71) Anmelder:  
• HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
65929 Frankfurt am Main (DE)  
• MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.  
Tokyo (JP)

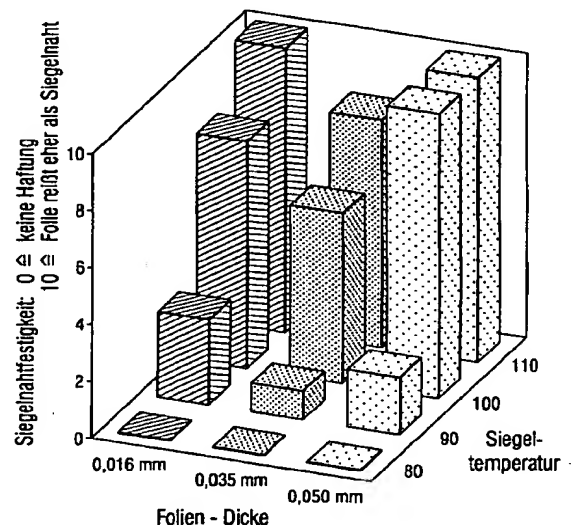
(72) Erfinder:  
• Beer, Ekkehard,  
65307 Bad Schwalbach (DE)  
• Hatke, Wilfried, Dr.  
65719 Hofheim (DE)

(74) Vertreter:  
Ackermann, Joachim, Dr. et al  
Hoechst AG,  
Patent- und Lizenzabteilung,  
Gebäude K 801  
65926 Frankfurt am Main (DE)

### (54) Cycloolefincopolymer enthaltende siegelfähige, orientierte Folien

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Cycloolefincopolymeren für die Herstellung von Folien. Für Cycloolefincopolymere wurden Bedingungen gefunden, unter denen biaxial orientierte Folien ohne Siegelschichten fest miteinander verbunden werden können. Dazu wurden Folientemperaturen von 5 °C bis 70 °C oberhalb des Glaspunktes und Zeiten von 0.1 sek. bis 10 sek. gefunden. Schichten aus Cycloolefincopolymer mit einer Dicke  $\leq 50 \mu\text{m}$  werden aufgrund der Erfindung erstmalig als Siegelschichten für Cycloolefincopolymere mit höheren Glasstufen verwendet.

Fig. 2



Siegelbedingungen:  
Druck: 3,3 N/cm<sup>2</sup>  
Siegelzeit: 0,5 sek.

EP 0 849 074 A2

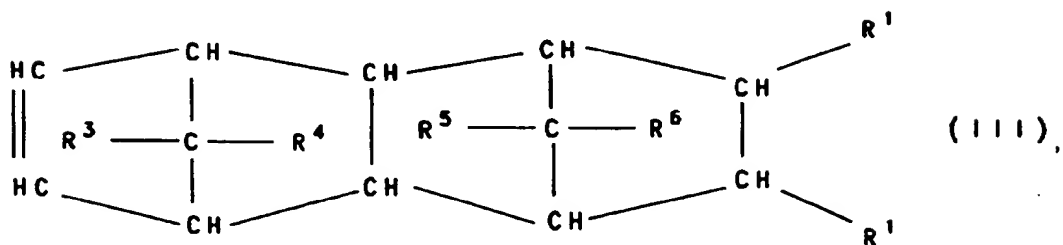
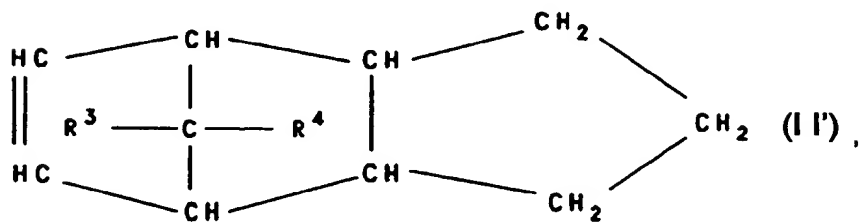
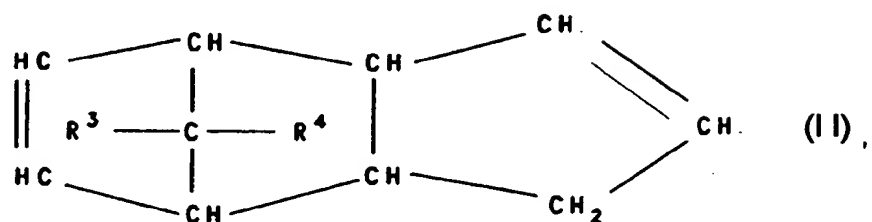
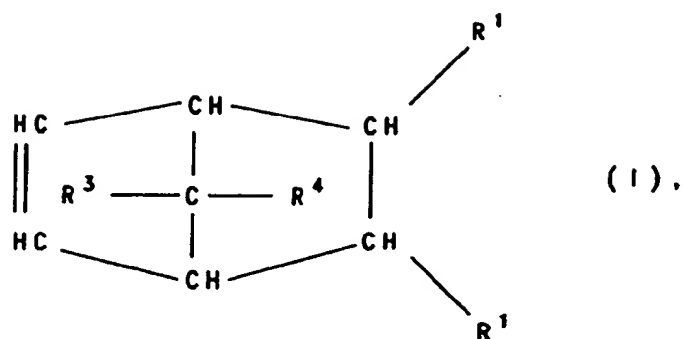
## Beschreibung

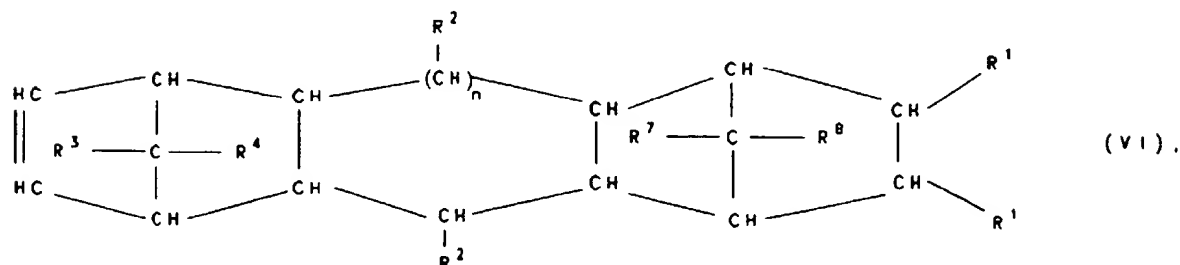
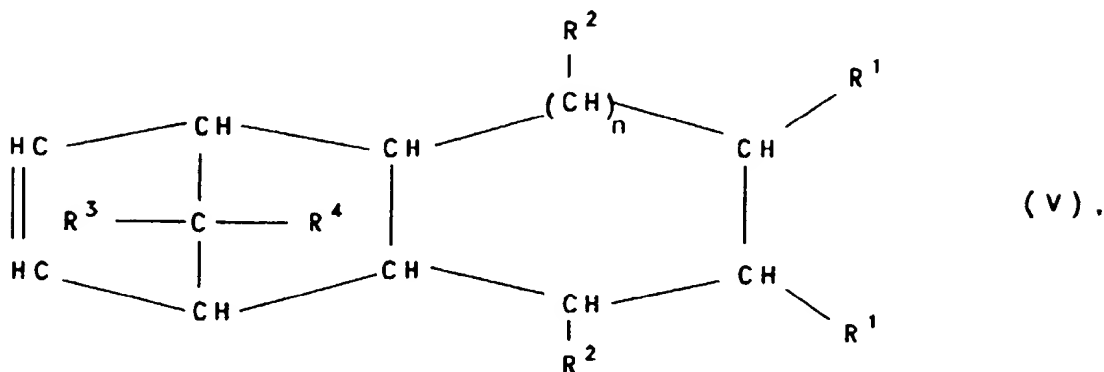
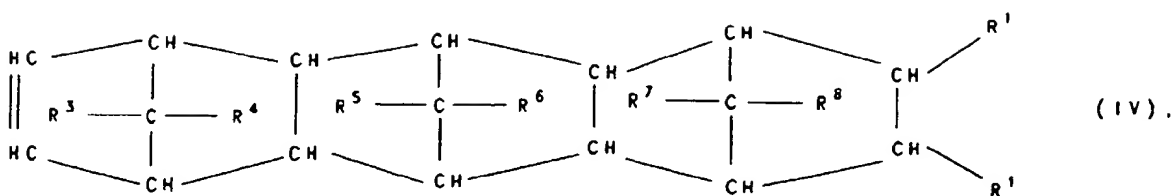
Die vorliegende Erfindung betrifft eine ein- oder mehrschichtige orientierte, siegelbare Folie, deren Siegeloberflächen aus amorphen Cycloolefincopolymeren bestehen. Dabei kann die Folienausführung so gestaltet werden, daß die siegelbare Folie eine einschichtige Folie aus dem amorphen Cycloolefincopolymer ist oder die siegelbaren amorphen Cycloolefincopolymeren einseitig oder beidseitig als Außenschicht auf eine ein oder mehrschichtige Folie aufgebracht sind.

Es ist bekannt Cycloolefincopolymeren im Spritzguß zu verwenden. Eines der wichtigsten und auch ältesten Anwendungsgebiete von Polymerwerkstoffen sind Folien. Die zur Zeit mit Hilfe von Metallocenkatalysatoren entwickelten Polyolefine bieten neue Ansatzpunkte für die weitere Optimierung der Folieneigenschaften und der Folienherstellung.

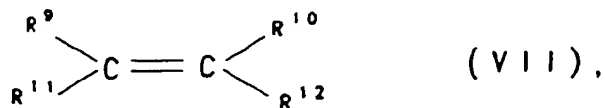
Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt darin, neue Folien mit verbesserten Siegeleigenschaften bereitzustellen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird gelöst durch eine Folie, die mindestens eine Schicht aufweist, die mindestens ein Cycloolefincopolymer enthält, ausgewählt aus Polymeren enthaltend 0,1 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefinpolymers, polymerisierte Einheiten mindestens eines cyclischen Olefins der Formeln I, II, II', III, IV, V oder VI





40 worin  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  und  $R^8$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen  $C_1$ - $C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest, wie einen linearen oder verzweigten  $C_1$ - $C_8$ -Alkylrest,  $C_6$ - $C_{18}$ -Arylrest,  $C_7$ - $C_{20}$ -Alkylenarylrest, einen cyclischen oder acyclischen  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenylrest bedeuten, oder einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Ring bilden, wobei gleiche Reste  $R^1$  bis  $R^8$  in den verschiedenen Formeln I bis VI eine unterschiedliche Bedeutung haben können, worin n Werte von 0 bis 5 annehmen kann, und 0 bis 99 mol-%, bezogen auf die  
45 Gesamtzusammensetzung des Cycloolefincopolymeren, polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von einem oder mehreren acyclischen Olefinen der Formel VII



55 worin  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  und  $R^{12}$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, einen linearen, verzweigten, gesättigten oder ungesättigten  $C_1$ - $C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest wie einen  $C_1$ - $C_8$ -Alkylrest oder einen  $C_6$ - $C_{18}$ -Arylrest bedeuten, wobei die Folie bei einer Folientemperatur von  $5^\circ\text{C}$  bis  $70^\circ\text{C}$  oberhalb der Glasübergangstemperatur siegelbar ist.

Eine bevorzugte Folientemperatur liegt bei 5°C bis 30°C oberhalb der Glasübergangstemperatur. Die Zeit für die

Siegelung beträgt von 0.1 sek. bis 10 sek, vorzugsweise von 0.1 sek. bis 5 sek.

Die Folie hat vorzugsweise eine äußere Cycloolefincopolymer Schicht. Bei einer äußeren Cycloolefincopolymer Schicht ist für die Versiegelbarkeit der Folie die Glasübergangstemperatur der äußeren Schicht entscheidend.

Die Möglichkeit Folien mit sich selbst zu verkleben (siegeln) ist eine wichtige Voraussetzung für viele Verpackungsanwendungen. In den meisten Fällen geschieht dieser Vorgang unter der Einwirkung von Druck und Temperatur. Um sicheres Siegeln zu gewährleisten, bringt man eine dünne Siegelschicht auf die Folie auf. Das Siegeln von oPP-Folien zum Beispiel ist ohne das Aufbringen von Siegelschichten überhaupt nicht möglich, da die Folie bei den für den Siegelvorgang nötigen Temperaturen zu stark schrumpfen würde.

Für Cycloolefincopolymere konnten überraschend Bedingungen gefunden werden, unter denen biaxial orientierte Folien ohne Siegelschichten fest miteinander verbunden werden. Die Siegelung erfolgt bei einer Folientemperatur, die oberhalb der Glasübergangstemperatur liegt. Um das Schrumpfen der Folie zu verhindern, muß der Vorgang schnell genug durchgeführt werden. Es wurde weiter gefunden, daß sich Cycloolefincopolymere als Rohstoff für Folien, insbesondere für biaxial orientierte Folien an besonders eignen.

Die Cycloolefincopolymere können auch durch ringöffnende Polymerisation mindestens eines der Monomere mit den Formeln I bis VI und anschließender Hydrierung der erhaltenen Produkte erhalten werden.

Außerdem kann das erfindungsgemäße Cycloolefincopolymer 50 bis 99,9 mol-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten enthalten, welche sich ableiten von einem oder mehreren monocyclischen Olefinen der Formel VIII



worin n eine Zahl von 2 bis 10 ist.

Der Anteil der polymerisierten Einheiten, die sich ableiten von cyclischen, insbesondere polycyclischen Olefinen beträgt bevorzugt 3 bis 75 mol-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefincopolymers. Der Anteil der polymerisierten Einheiten, die sich ableiten von acyclischen Olefinen beträgt bevorzugt 5 bis 80 mol% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefincopolymers.

Bevorzugt bestehen die Cycloolefincopolymere aus polymerisierten Einheiten, die sich ableiten von einem oder mehreren polycyclischen Olefinen, insbesondere polycyclischen Olefinen der Formeln I oder III, und polymerisierten Einheiten, die sich ableiten von einem oder mehreren acyclischen Olefinen der Formel VII, insbesondere  $\alpha$ -Olefinen mit 2 bis 20 C-Atomen. Insbesondere sind Cycloolefincopolymere bevorzugt, die aus polymerisierten Einheiten bestehen, die sich ableiten von einem polycyclischen Olefin der Formel I oder III und einem acyclischen Olefin der Formel VII. Weiterhin bevorzugt sind Terpolymere, die aus polymerisierten Einheiten bestehen, die sich ableiten von einem polycyclischen Monoolefin der Formel I oder III, einem acyclischen Monoolefin der Formel VII und einem cyclischen oder acyclischen Olefin, welches mindestens zwei Doppelbindungen enthält (Polyen), insbesondere cyclische, bevorzugt polycyclische Diene wie Norbornadien oder cyclische, besonders bevorzugt polycyclische Alkene, die einen  $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -Alkenylrest tragen wie Vinylnorbornen.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Cycloolefincopolymere Olefine mit Norbornengrundstruktur, besonders bevorzugt Norbornen, Tetracyclododecen und gegebenenfalls Vinylnorbornen oder Norbornadien. Bevorzugt sind auch Cycloolefincopolymere, die polymerisierte Einheiten enthalten, die sich ableiten von acyclischen Olefinen mit endständigen Doppelbindungen wie  $\alpha$ -Olefinen mit 2 bis 20 C-Atomen, besonders bevorzugt Ethylen oder Propylen. Besonders bevorzugt sind Norbornen/Ethylen- und Tetracyclododecen/Ethylen-Copolymere.

Bei den Terpolymeren sind besonders bevorzugt Norbornen/Ninylnorbornen/Ethylen-, Norbornen/Norbornadien/Ethylen-, Tetracyclododecen/Vinylnorbornen/Ethylen-, Tetracyclododecen/Vinyltetracyclododecen/Ethylen-Terpolymere. Der Anteil der polymerisierten Einheiten, die sich ableiten von einem Polyen, bevorzugt Vinylnorbornen oder Norbornadien, liegt bei 0,1 bis 50 mol-%, vorzugsweise bei 0,1 bis 20 mol-%, der Anteil des acyclischen Monoolefins der Formel VII beträgt 0 bis 99,9 mol-%, bevorzugt 5 bis 80 mol-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefincopolymers. In den beschriebenen Terpolymeren liegt der Anteil des polycyclischen Monoolefins bei 0,1 bis 99,9 mol-%, bevorzugt 3 bis 75 mol-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefincopolymers.

Das erfindungsgemäße Cycloolefincopolymer enthält vorzugsweise mindestens ein Cycloolefincopolymer, welches polymerisierte Einheiten enthält, die sich ableiten lassen von polycyclischen Olefinen der Formeln I, und polymerisierte Einheiten, die sich ableiten lassen von acyclischen Olefinen der Formel VII.

Beispiele für eingesetzte Übergangsmetallverbindungen sind:

rac-Dimethylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,  
 rac-Dimethylgermyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,  
 rac-Phenylmethylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,  
 rac-Phenylvinylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,  
 1-Silacyclobutyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,  
 rac-Diphenylsilyl-bis-(1-indenyl)-hafniumdichlorid,  
 rac-Phenylmethylsilyl-bis-(1-indenyl)-hafniumdichlorid,  
 rac-Diphenylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,  
 rac-Ethylen-1,2-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,  
 Dimethylsilyl-(9-fluorenyl)-(cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,  
 Diphenylsilyl-(9-fluorenyl)-(cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,  
 Bis(1-indenyl)-zirkondichlorid,  
 Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)-cyclopentadienyl-zirkondichlorid,  
 Isopropylen-(9-fluorenyl)-cyclopentadienyl-zirkondichlorid,  
 rac-Isopropyliden-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid  
 Phenylmethylen-(9-fluorenyl)-cyclopentadienyl-zirkondichlorid,  
 Isopropylen-(9-fluorenyl)-(1-(3-isopropyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,  
 Isopropylen-(9-fluorenyl)-(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,  
 Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)-(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,  
 Methylphenylmethylen-(9-fluorenyl)-(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,  
 Dimethylsilyl-(9-fluorenyl)-(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,  
 Diphenylsilyl-(9-fluorenyl)-(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,  
 Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)-(1-(3-tert.-butyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,  
 Isopropylen-(9-fluorenyl)-(1-(3-tert.-butyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,  
 Isopropylen-(cyclopentadienyl)-(1-indenyl)-zirkondichlorid,  
 Diphenylcarbonyl-(cyclopentadienyl)-(1-indenyl)-zirkondichlorid, Dimethylsilyl-(cyclopentadienyl)-(1-indenyl)-zirkondichlorid,  
 Isopropylen-(methylcyclopentadienyl)-(1-indenyl)-zirkondichlorid,  
 4-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)-zirkondichlorid,  
 [4-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-4,7,7-triphenyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,  
 [4-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,  
 [4-( $\eta^5$ -3'-tert.-butylcyclopentadienyl)-4,7,7-triphenyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,  
 [4-( $\eta^5$ -3'-tert.-butylcyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,  
 [4-( $\eta^5$ -3'-methylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,  
 [4-( $\eta^5$ -3'-methylcyclopentadienyl)-4,7,7-triphenyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,  
 [4-( $\eta^5$ -3'-methylcyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,  
 [4-( $\eta^5$ -3'-isopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,  
 [4-( $\eta^5$ -3'-isopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-triphenyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,  
 [4-( $\eta^5$ -3'-isopropylcyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,  
 [4-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^5$ -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,  
 [4-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-4-methyl-( $\eta^5$ -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,  
 [4-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-4-phenyl-( $\eta^5$ -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,  
 [4-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-4-phenyl-( $\eta^5$ -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,  
 [4-( $\eta^5$ -3'-methylcyclopentadienyl)( $\eta^5$ -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,  
 [4-( $\eta^5$ -3'-isopropylcyclopentadienyl)( $\eta^5$ -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,  
 [4-( $\eta^5$ -3'-benzylcyclopentadienyl)( $\eta^5$ -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid  
 [2,2,4-Trimethyl-4-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-(1-indenyl)]zirkoniumdichlorid  
 [2,2,4-Trimethyl-4-( $\eta^5$ -(3,4-Di-isopropyl)cyclopentadienyl)-(1-indenyl)]zirkoniumdichlorid.

Die erfindungsgemäß verwendeten Cycloolefinpolymer-Folien zeichnen sich durch spezielle mechanische Eigenschaften aus. Die Folien können auf den verwendeten Maschinen verarbeitet werden und besitzen gleichzeitig eine geringe Durchstoßfestigkeit und eine hohe Barriere, vor allem gegen Wasserdampf. Diese Folien, sind in geeigneter Weise orientiert. Dabei kann es sich um Mono- oder Mehrschichtfolien handeln. Die Folien können organische oder anorganische Füllstoffe enthalten, um die Lichtdurchlässigkeit zu verringern oder die Bedruckbarkeit zu verbessern.

Die Herstellung der Cycloolefinpolymere geschieht durch eine heterogene oder homogene Katalyse mit metallorganischen Verbindungen. Katalysatorsysteme basierend auf Mischkatalysatoren aus Titansalzen und Aluminiumorganen werden in DD-A-109 224 und DD-A-237 070 beschreiben. EP-A-156 464 beschreibt die Herstellung mit Katalysatoren auf Vanadiumbasis. EP-A-283 164, EP-A-407 870, EP-A-485 893 und EP-A-503 422 beschreiben die



Herstellung von Cycloolefinpolymeren mit Katalysatoren basierend auf löslichen Metallocenkomplexen. Auf die in diesen Patenten zur Herstellung von cycloolefinpolymeren beschriebenen Herstellungsverfahren und verwendeten Katalysatorsysteme wird hiermit ausdrücklich bezug genommen.

Cycloolefinpolymere auf der Basis von Comonomeren, wie Ethylen und 2-Norbornen sind amorphe Kunststoffe. Die Erweichungspunkte oder Glasstufen lassen sich durch Variation der Comonomeranteile in einem weiten Temperaturbereich einstellen. Cycloolefinpolymer weist Wärmeformbeständigkeiten (HDT-B) im Bereich von 75 °C bis 170 °C auf. Die gute Fließfähigkeit der Polymerschmelzen erlaubt die Anwendung der verschiedenen Verfahren zur Herstellung von Folien aus Cycloolefinpolymer.

Nach dem Verstrecken besitzen die Cycloolefinpolymer-Folien ein zähduktils Eigenschaftsprofil. Die Reißdehnung und die Durchstoßfestigkeit der Folien sind signifikant erhöht. Demgegenüber sind die Elastizitätsmoduln und die Reißfestigkeit der Folien nur um den Faktor 2 bis 3 erhöht. Ausgehend von einem relativ hohen Niveau der Elastizitätsmoduln für die unverstreckten Folien werden jedoch Elastizitätsmoduln von 3,5 GPa bis 4,3 GPa und Reißfestigkeiten von bis zu 160 MPa erreicht. Die Werte von hochverstreckten teilkristallinen Materialien wie Polyethylenterephthalat (bis zu 6 GPa) werden aufgrund des amorphen Charakters von Cycloolefinpolymer jedoch nicht erreicht. Cycloolefinpolymer-Folien weisen geringe Unterschiede der Moduli und Festigkeiten zwischen verstreckten und unverstreckten Folien auf im Vergleich zu biaxial orientierten Polypropylenfolien. Sie erlauben dadurch die Herstellung von Folien mit relativ isotropen mechanischen Eigenschaften. Vor allem der hohe Modulus in Längsrichtung ist für eine geringe Dehnung der Folie durch Zugbelastungen bei der Weiterverarbeitung interessant.

Die Cycloolefinpolymer-Folien werden aufgrund der Siegelbarkeit als Verpackungsmaterial verwendet.

Die Erfindung wird anhand von Abbildungen näher erläutert.

## Abbildungen

Abb. 1: Schrumpfverhalten von biaxial orientierten Cycloolefinpolymer-Folien

Abb. 2: Siegelverhalten von biaxial orientierten Cycloolefinpolymer-Folien

In Abb. 1 wird das Schrumpfverhalten von drei Proben einer biaxial orientierten Folie enthaltend Norbornen-Ethylen-Copolymer (Topas®) dargestellt. Die Messungen wurden an der Luft, 15 Minuten bei einem Streckverhältnis 1:3 \* 1:3 durchgeführt. Die drei Proben wiesen die folgenden Glasübergangstemperaturen auf:

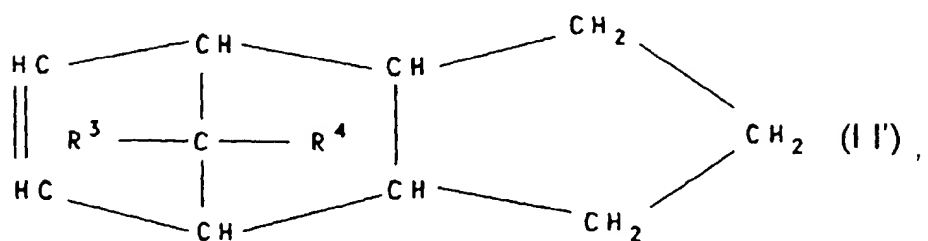
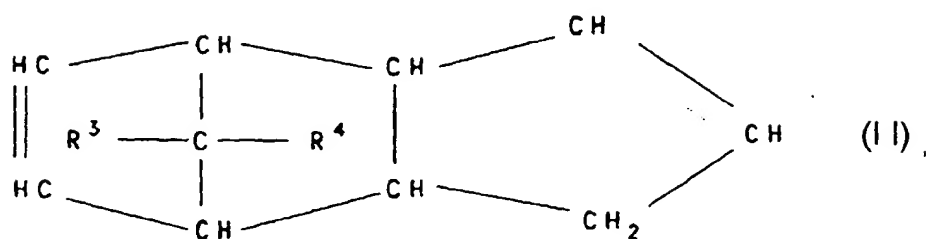
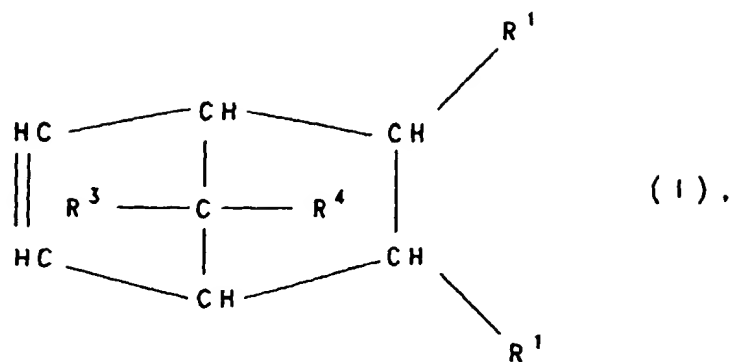
Proben	1	2	3
Glasübergangstemperatur $T_g$ [°C]	80	140	160

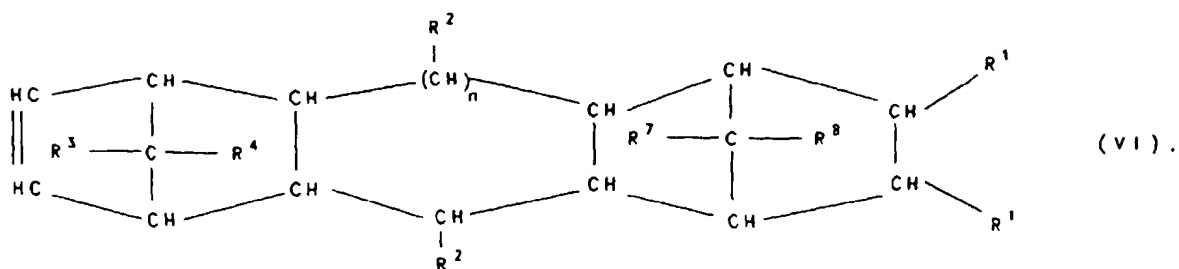
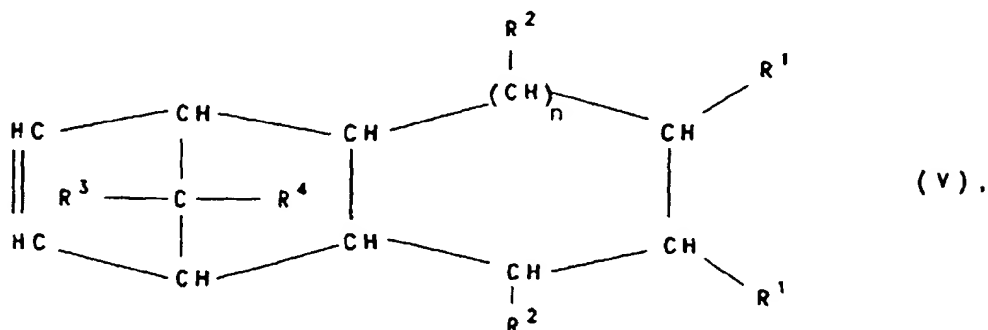
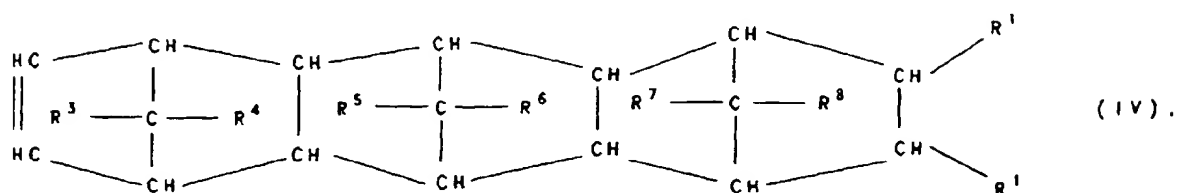
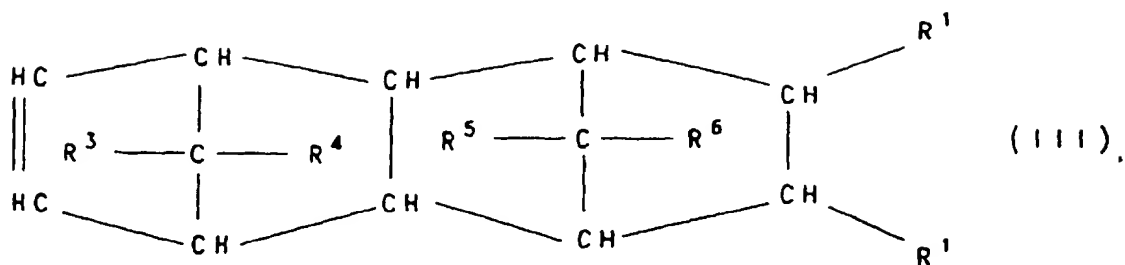
In Abb. 2 werden die Meßergebnisse der Siegelnahtfestigkeit dargestellt. Dazu wurden drei Proben einer biaxial orientierten Folie enthaltend Norbornen-Ethylen-Copolymer (Topas®) mit einer Glasübergangstemperatur  $T_g$  von 80 °C vermessen. Die drei Proben wiesen die folgende Foliendicken auf:

Proben	1	2	3
Foliendicke [mm]	0,016	0,035	0,050

## Patentansprüche

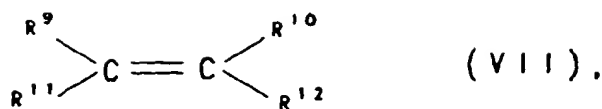
1. Siegelfähige ein- oder mehrschichtige Folie enthaltend mindestens ein Cycloolefinpolymer ausgewählt aus Polymeren enthaltend 0,1 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefinpolymers, polymerisierte Einheiten mindestens eines cyclischen Olefins der Formeln I, II, II', III, IV, V oder VI





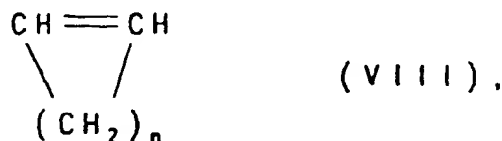
50 worin  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  und  $R^8$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen  $C_1$ - $C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest, wie einen linearen oder verzweigten  $C_1$ - $C_8$ -Alkylrest,  $C_6$ - $C_{18}$ -Arylrest,  $C_7$ - $C_{20}$ -Alkylarylylrest,

55 einen cyclischen oder acyclischen  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenylrest bedeuten, oder einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Ring bilden, wobei gleiche Reste  $R^1$  bis  $R^8$  in den verschiedenen Formeln I bis VI eine unterschiedliche Bedeutung haben können, worin  $n$  Werte von 0 bis 5 annehmen kann, und 0 bis 99,9 mol-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von einem oder mehreren acyclischen Olefinen der Formel VII



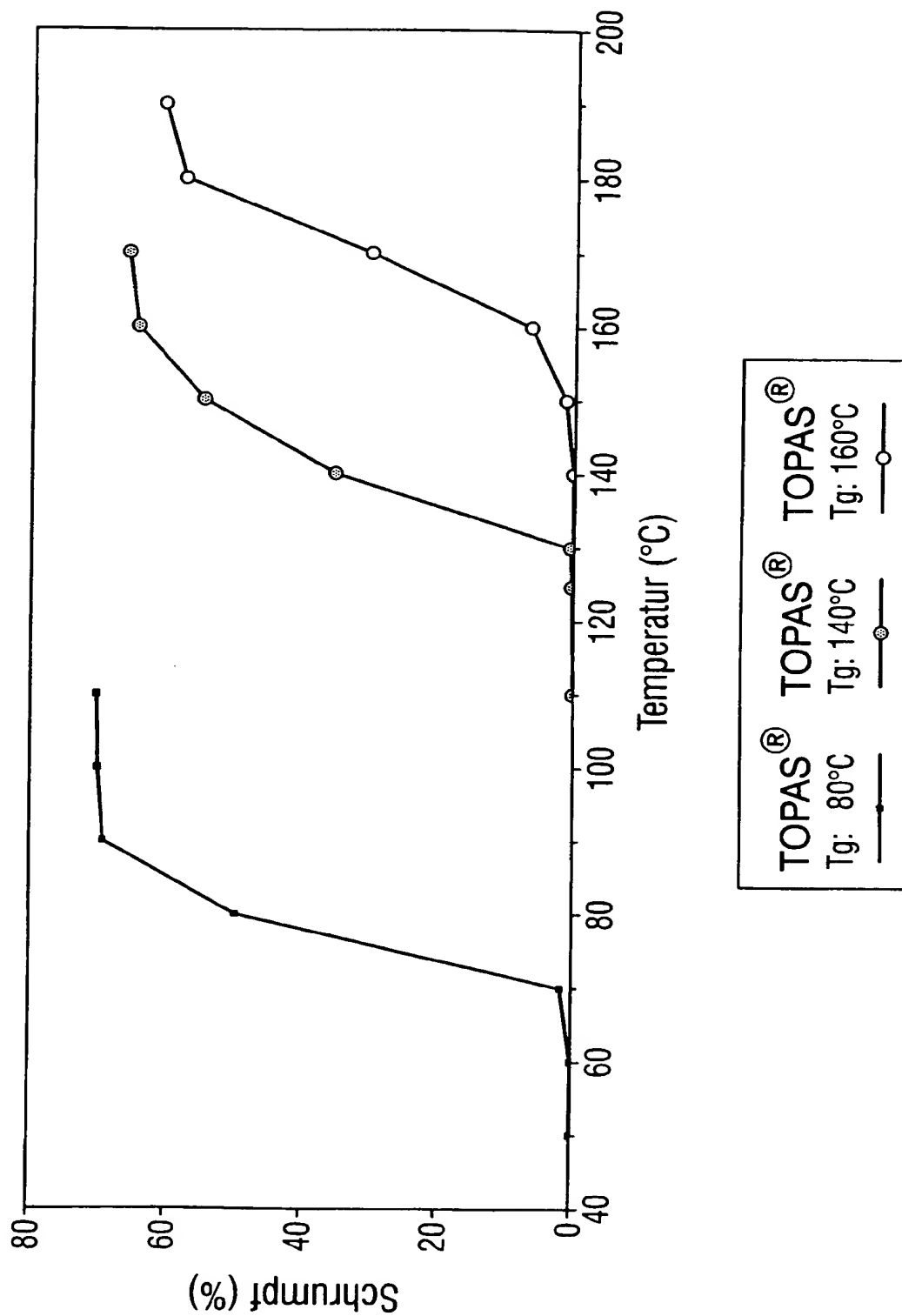
worin  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  und  $R^{12}$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, einen linearen, verzweigten, gesättigten oder ungesättigten  $C_1$ - $C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest wie einen  $C_1$ - $C_8$ -Alkylrest oder einen  $C_6$ - $C_{18}$ -Arylrest bedeuten, wobei die Folie bei einer Folientemperatur von 5 °C bis 70 °C oberhalb der Glasübergangstemperatur versiegelbar ist.

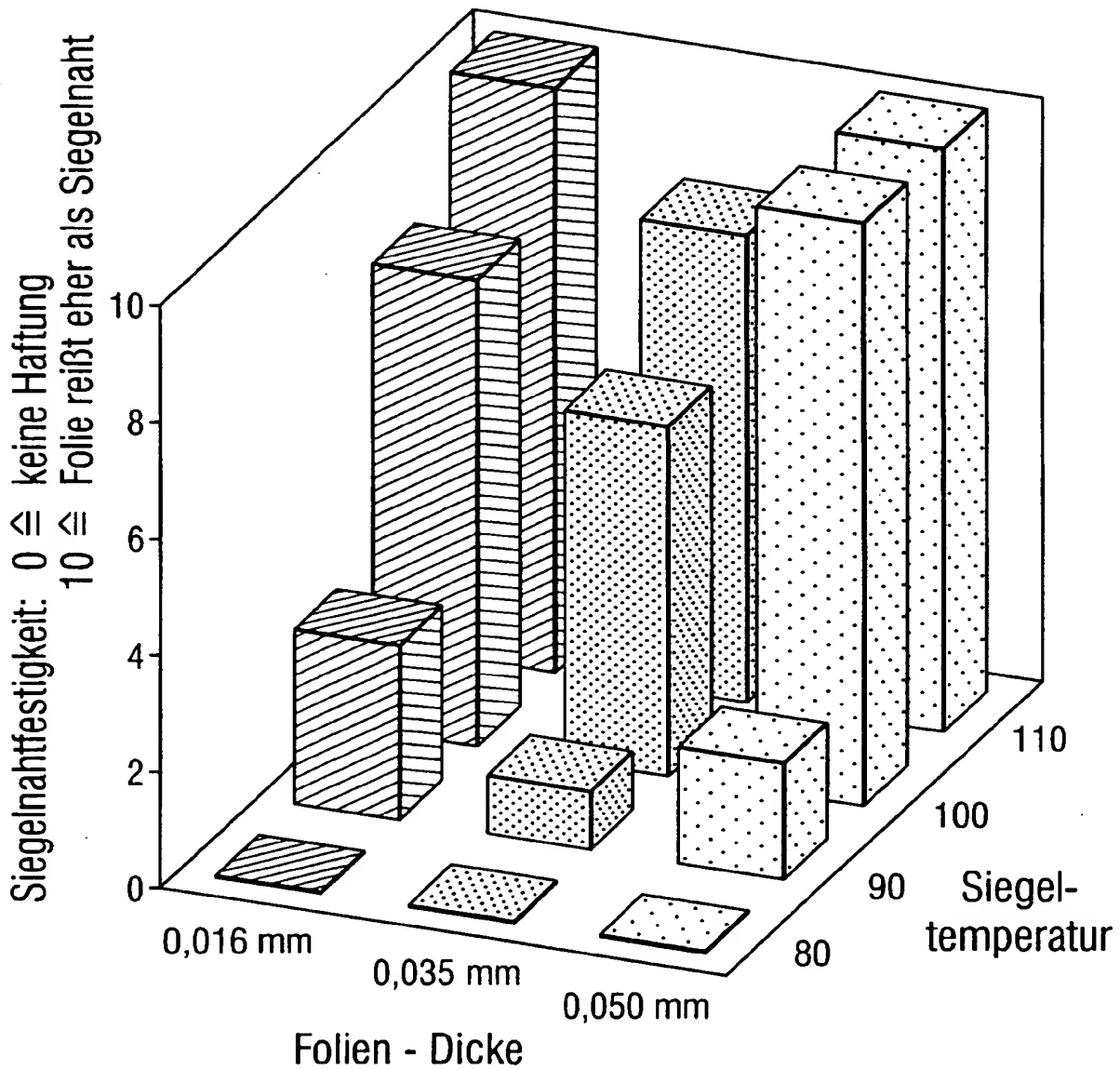
2. Folie nach Anspruch 1, die bei einer Folientemperatur von 5 °C bis 30 °C oberhalb der Glasübergangstemperatur versiegelbar ist.
3. Folie nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Zeit für die Versiegelung von 0.1 sek. bis 10 sek, vorzugsweise von 0.1 sek. bis 5 sek beträgt.
4. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Folie bei einer relativen Feuchte von 85% und einer Temperatur von 23°C eine Wasserdampfpermeation von  $\leq 0,05 \text{ g/m}^2\text{d}$ , eine Durchstoßfestigkeiten von  $\leq 20 \text{ N}$  und eine Dicke von  $\leq 100 \mu\text{m}$  aufweist.
5. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Cycloolefincopolymer 0,1 bis 99,9 mol-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefincopolymer, polymerisierte Einheiten enthält, welche sich ableiten von einem oder mehreren monocyclischen Olefinen der Formel VIII



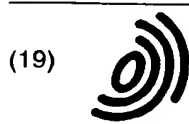
worin  $n$  eine Zahl von 2 bis 10 ist.

6. Verfahren zur Herstellung einer mono- oder biaxial verstreckten Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, wobei Cycloolefincopolymer durch eine heterogene oder homogene Katalyse mit metallorganischen Verbindungen hergestellt wird, Cycloolefincopolymer zur Folie extrudiert wird und die Folie mono- oder biaxial verstreckt wird.
7. Verfahren zur Herstellung einer mono- oder biaxial verstreckten Folie nach Anspruch 6, wobei die Folie mindestens eine äußere Schicht aus einem Cycloolefincopolymer enthält und die Folie bei einer Folientemperatur von 5 °C bis 70°C, vorzugsweise 5 °C bis 30 °C oberhalb der Glasübergangstemperatur der äußeren Schicht versiegelbar ist.
8. Verwendung einer Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 als Verpackungsmaterial.

**Fig. 1**

**Fig. 2****Siegelbedingungen:**

Druck: 3,3 N/cm<sup>2</sup>  
Siegelzeit: 0,5 sek.



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 0 849 074 A3**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(88) Veröffentlichungstag A3:  
02.01.2002 Patentblatt 2002/01

(51) Int Cl.7: **B23B 27/08, B32B 27/32,  
C08F 210/02, C08F 232/08**

(43) Veröffentlichungstag A2:  
24.06.1998 Patentblatt 1998/26

(21) Anmeldenummer: **97122159.3**

(22) Anmeldetag: **16.12.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: **19.12.1996 DE 19652774  
12.11.1997 DE 19749878**

(71) Anmelder:  
• **Ticona GmbH  
65451 Kelsterbach (DE)**

• **MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.  
Tokyo (JP)**

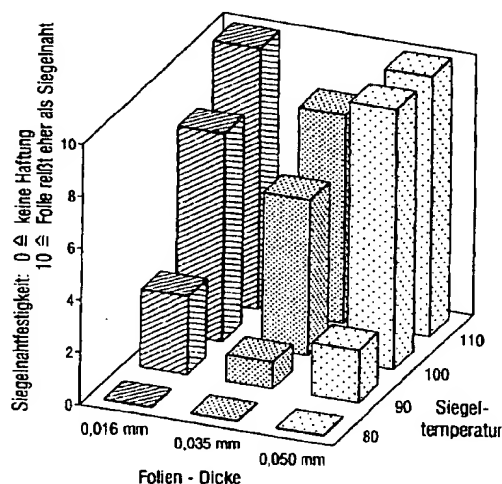
(72) Erfinder:  
• **Beer, Ekkehard,  
65307 Bad Schwalbach (DE)**  
• **Hatke, Wilfried, Dr.  
65719 Hofheim (DE)**

(74) Vertreter: **Aulmich, Gerhard, Dr. et al  
Ticona GmbH Patent and License Dept. Lyoner  
Str. 38  
60528 Frankfurt am Main (DE)**

(54) **Cycloolefincopolymer enthaltende siegelfähige, orientierte Folien**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Cycloolefincopolymeren für die Herstellung von Folien. Für Cycloolefincopolymeren wurden Bedingungen gefunden, unter denen biaxial orientierte Folien ohne Siegelschichten fest miteinander verbunden werden können. Dazu wurden Folientemperaturen von 5 °C bis 70 °C oberhalb des Glaspunktes und Zeiten von 0.1 sek. bis 10 sek. gefunden. Schichten aus Cycloolefincopolymer mit einer Dicke  $\leq 50 \mu\text{m}$  werden aufgrund der Erfindung erstmalig als Siegelschichten für Cycloolefincopolymeren mit höheren Glasstufen verwendet.

**Fig. 2**



**Siegelbedingungen:**  
Druck: 3.3 N/cm<sup>2</sup>  
Siegelzeit: 0.5 sek.

EP 0 849 074 A3



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 97 12 2159

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	EP 0 384 694 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 29. August 1990 (1990-08-29)	1-3,5,6	B23B27/08 B32B27/32 C08F210/02 C08F232/08
Y		8	
A	* Seite 25, Zeile 25-30-33 - Seite 24, Zeile 6,7; Ansprüche 1,7,8; Beispiele 1-3; Tabelle 1 *	7	
X	* Seite 28, Zeile 58 - Seite 29, Zeile 2,3; Beispiele 1,3,4; Tabelle 1 * * Seite 30, Zeile 26-30; Tabelle 1 *	4	
X	EP 0 570 188 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 18. November 1993 (1993-11-18)	1,5,6	
Y	* Seite 36, Zeile 7-15 - Seite 41, Zeile 5,6; Beispiele 1,4; Tabelle 2 * * Seite 31, Zeile 57 - Seite 32, Zeile 15-49; Anspruch 1 *	8	
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199443 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 1994-347248 XP002180067 & JP 06 271724 A (IDEMITSU KOSAN CO LTD), 27. September 1994 (1994-09-27)	1,2,8	
Y	* Zusammenfassung *	8	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abchlußdatum der Recherche <b>12. Oktober 2001</b>	Prüfer <b>Derz, T</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03/92 (P/4C03)



**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 97 12 2159

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

12-10-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0384694 A	29-08-1990	AT 143029 T	15-10-1996
		CA 2010320 A1	20-08-1990
		DE 69028560 D1	24-10-1996
		DE 69028560 T2	06-03-1997
		EP 0384694 A2	29-08-1990
		JP 2289637 A	29-11-1990
		JP 2851891 B2	27-01-1999
		KR 9308736 B1	13-09-1993
		US 5218049 A	08-06-1993
EP 0570188 A	18-11-1993	JP 2987792 B2	06-12-1999
		JP 6226934 A	16-08-1994
		JP 3055353 B2	26-06-2000
		JP 6080792 A	22-03-1994
		CA 2096079 A1	15-11-1993
		DE 69315373 D1	08-01-1998
		DE 69315373 T2	02-04-1998
		EP 0570188 A2	18-11-1993
		KR 235089 B1	15-12-1999
		US 5783273 A	21-07-1998
JP 6271724 A	27-09-1994	KEINE	

EPO FORM P461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82